

X線光電子分光法による鉄クロム合金表面の研究

著者	浅見 勝彦
号	508
発行年	1980
URL	http://hdl.handle.net/10097/11457

氏 名	あさ み かつ ひと 浅 見 勝 彦
授 与 学 位	工 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 55 年 10 月 1 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 41 年 3 月 東北大学大学院理学研究科物理学専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	X線光電子分光法による鉄クロム合金表面の研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 末高 治 東北大学教授 井垣 謙三 東北大学教授 広川吉之助

論 文 内 容 要 旨

各種金属材料の耐食性において不働態現象が重要な役割をはたしているにもかかわらず、この現象は高々 100 Å 以下の表面の特性であることから、いまだに充分な解明はなされていない。近年における各種表面分析法の発達著しく、これらの適用により不働態研究を含め、耐食材料開発に新たな発展がもたらされるであろうことが大いに期待される。

本論文では上記観点から、ステンレス鋼の基礎的素材である Fe-Cr 合金の表面を X 線光電子分光法を用いて解析したもので全編 8 章からなる。

第 1 章は緒論で、Fe-Cr 合金の表面に関する従来の研究と問題点ならびに本研究の目的を述べ、さらに有用と思われる各種表面分析手段について概観して、X 線光電子分光法を使用する意義を明らかにしている。

第 2 章は実験方法である。試料調整方法、本実験に使用した電子分光装置の概要、光電子スペクトル測定条件などについて述べている。

第 3 章では、X 線光電子分光法における精密かつ一貫性のあるエネルギー校正を行うため、光電子の真の運動エネルギー値と分光器における読み取り値を関係づける装置定数について検討し、これを精密に決定した。またこれを用いて金、パラジウム、銀、鉄、銅の内殻電子準位の結合エネルギー値および銅の X 線誘起オージェ電子運動エネルギー値を、0.01 eV の桁まで決定した。例えば、Fermi 面を基準とした $\text{Au } 4f^{7/2}$, $\text{Cu } 2p^{1/2}$ 電子の結合エネルギーおよび $\text{Cu } L_3 M_{4,5}$

$M_{4,5}$ オージェ電子の運動エネルギーはそれぞれ 84.07, 932.53, 918.65 eV である。これらのエネルギー値は原点を Fermi 準位に取り、エネルギーの尺度を Al $K\alpha_{1,2}$ 線と Mg $K\alpha_{1,2}$ 線との光子エネルギー差、 $4h\nu = 232.99$ eV として決定しているが、その際の電子結合エネルギー値の絶対精度は結合エネルギー値自身に比例して悪くなり、Au $4f$ 準位では ± 0.02 eV であるのに対し、Cu $2p$ 準位では ± 0.09 eV となる。いくつかの標準試料において、分光器での読みと本実験により決定したエネルギー値との差を ϕ_a として求め、 ϕ_a をエネルギーに対しプロットすることにより一貫性あるエネルギー校正を日常的に行うことができる。さらに“汚染炭素”からの C $1s$ 光電子スペクトルを用いたエネルギー校正法の問題点についても検討を行い、汚染炭素は常温においては炭化水素系炭素が主体であり、284.9 ~ 285.3 eV に C $1s$ スペクトルのピークを示すが、真空中で加熱することにより単体の炭素に変化し、約 -0.5 eV シフトすることなどを示した。

第 4 章では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, Cr_2O_3 , CrO_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などの光電子スペクトルを測定し、各物質における Fe, Cr, O の内殻電子結合エネルギーを決定した。また、スペクトル強度と組成ならびに表面汚染物質層の存在との関係についての理論的考察を行い、これに基づいて O $1s$ 電子に対する Fe $2p_{3/2}$ および Cr $2p_{3/2}$ 電子の相対的 X 線イオン化断面積を決定した。この場合、衛線部分のスペクトル強度は除外した。さらに Fe^{2+} と Fe^{3+} の両者を含む酸化物の Fe $2p_{3/2}$ スペクトルから Fe^{2+} の Fe $2p_{3/2}$ スペクトルを抽出した。鉄を含む酸化物中において Fe^{2+} と Fe^{3+} が全く均一かつ無秩序に分布すると仮定できる場合には $[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$ 比は Fe $2p_{3/2}$ スペクトルを Fe^{3+} 成分と Fe^{2+} 成分とに分離することにより定量できることを示した。

第 5 章では、光電子の脱出深度と同程度の厚さをもつ表面皮膜を有する合金表面からの光電子スペクトル強度を解析して、皮膜厚さ、皮膜組成および皮膜直下の合金組成を非破壊的に決定する方法を考案した。その際、試料表面は“汚染炭素”で覆われている：汚染物質層および表面皮膜層の厚さは一定である：皮膜直下の合金組成はバルク合金組成とは必ずしも等しくなく、光電子の脱出深度に比較し充分深い部分まで元素分布は均一である：表面皮膜中においても各元素は均一に分布しているとの仮定を置いた。Fe-Cr 合金表面にこの方法を適用するにあたり、相対的 X 線イオン化断面積は第 4 章で決定した値を使用した。Fe $2p_{3/2}$ スペクトルは金属状態と酸化状態で衛線の現われ方が大きく異なるため、金属状態における Fe $2p_{3/2}$ 電子の相対的 X 線イオン化断面積を新たに決定した。トリクロロエチレン中で研磨した Fe-Cr 合金表面に上記解析方法を適用し、表面皮膜中の Fe と Cr の割合および皮膜直下の合金表面組成はともにバルク組成に等しいことを見出した。皮膜厚さは純 Cr で最も小さく、 15 \AA 程度であり、合金中の Cr 含量減少に従って増大し、13% Cr 近辺で最大値約 40 \AA を示した。また皮膜中には少なくとも金属-O-金属結合をしている酸素と金属-OH および金属-OH₂ 結合をしている酸素との 2 種類があり、両者の割合は合金組成に依存する。さらに前者の O $1s$ 電子結合エネルギーは皮膜中の Cr の割合に応じ直線的に増大するが、後者の場合には皮膜組成に依存しない結果を得た。皮膜中の Fe は Fe^{2+} と Fe^{3+} として存在し、Cr は Cr^{3+} で存在している。

第6章ではトリクロロエチレン中で研磨し表面調整した後硫酸中で電気化学的に不動態化したFe-Cr合金表面に第5章で確立した方法を適用し、表面皮膜組成と厚さ、皮膜直下の合金組成を求めた。その結果、不動態化電位より低い電位に分極した場合には、形成される表面皮膜中のFeとCrの割合はバルク合金中における割合に等しいこと、不動態域に分極した場合の表面皮膜組成は合金組成に大きく依存し、低Cr合金においては主体はOHの比較的小さい水和オキシ水酸化鉄である(例えば+100mV_{SCB}に分極した純Feの表面皮膜組成は $(\text{Fe}_{0.3}^{\text{II}} \text{Fe}_{0.7}^{\text{III}}) \text{O}_{1.27}$

$(\text{OH})_{0.16} \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$)のに対し、合金中のCr含量が約13%以上では多量のOH基と結合水を含む水和オキシ水酸化クロムが主体となる(例えば+100mV_{SCB}に分極したFe-50Cr合金表面皮膜は $(\text{Fe}_{0.03}^{\text{II}} \text{Fe}_{0.04}^{\text{III}} \text{Cr}_{0.93}^{\text{III}}) \text{O}_{0.82} (\text{OH})_{1.33} \cdot 0.49 \text{H}_2\text{O}$)こと、Crはすべて Cr^{3+} で存在すること、 $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}]$ の値は低Cr合金で約0.30、13%Cr以上の高Cr合金では約0.43であること、いずれの電位においても皮膜直下の合金組成はバルク合金組成に等しいことなどを見出した。また13%Cr以上の高Cr合金の不動態皮膜のO 1s電子結合エネルギーは、トリクロロエチレン中における研磨面および第4章で扱った各種の標準物質におけるO 1s電子結合エネルギーとは明瞭に異なる値を示した。また、分極電位が+100mV_{SCB}と+500mV_{SCB}では、皮膜厚さは後者の場合の方が大きい、組成には本質的相違は見出されなかった。皮膜厚さと組成から単位面積当りの表面皮膜中に含まれるFeおよびCrの重量を求め、これを不動態化処理の前後で比較し、分極によりFeが溶液中に優先的に溶出することを示した。また、皮膜中においてFeあるいはCrが上層あるいは下層に集中して存在するモデル等を考え、第5章での均一分布モデルとの比較検討を行った。

第7章では真空中で加熱した場合の表面皮膜ならびに下地の組成、表面皮膜厚さなどの変化を調べた。真空中加熱により、表面皮膜の組成および膜厚はトリクロロエチレン中で研磨しただけのものも不動態化処理したものも、ともに大きく変化する。これらの変化は水酸化物的構造の熱分解、皮膜中のFeの還元、下地合金表面のCrの酸化によって生じると考えて説明した。組成などの変化は約300℃を境に、この温度の上下で様相がいくぶん異っている。300℃以下の温度では、皮膜の単位面積当りに含まれるFeの総重量の変化は加熱温度、合金組成ならびに表面処理法に依存するが、酸素やCrの総重量、膜厚の変化は基本的には合金組成と加熱温度により決まる。300℃以上ではFeの還元とCrの酸化が急激に進行し、表面皮膜組成は Cr_2O_3 に近づく。皮膜直下の合金表面におけるCr濃度は約250℃以下ではバルク組成より低く、この温度範囲内では温度上昇に伴いCr濃度は低下するが250℃以上になると温度上昇に伴い増大する傾向を示し、300℃以上ではバルク組成より高い値を示す。これらの変化は主にCrの酸化による消費と合金から表面への拡散による供給との差によると説明した。合金中の金属状態の鉄の $\text{Fe } 2p_{3/2}$ および $2p_{1/2}$ 電子結合エネルギーは、合金中のCr濃度増大に伴い、単調に増加するのみであることを見出した。この結果より、Fe-Cr合金が示す13%Cr付近における急激な耐食性の変化を、この組成を境とする電子配位の急激な変化に伴う吸着特性の変化に原因を帰することはできず、むしろ皮膜組成ならびに皮膜構造の変化に帰因すべきであるとされた。

第 8 章は結論である。

以上、本論文は薄い表面皮膜を有する合金表面の定量的解析ならびに皮膜物質の同定に X 線光電子分光法を応用する方法を確立し、ついで各種 Fe-Cr 合金表面における Fe, Cr および O などの量と結合状態を明らかにし、従来充分明確にされていない不働態の本質を解明する手がかりを与えている。

審 査 結 果 の 要 旨

近年急速に発展している表面研究法は不働態化現象など金属の耐食性の基礎的研究にも有力な手段と考えられる。本論文は重要な耐食性合金であるFe-Cr合金表面を、新しい表面研究法であるX線光電子分光法(XPS)によって解析し、その分野の研究における本方法の有効性を示したものであって全編8章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の目的を述べたのち各種表面分析法を概観してXPSを使用する意義を明らかにしている。

第2章では、試料調製法や測定条件について述べている。

第3章では、本研究に必要な内殻電子の結合エネルギーの精密な決定法が扱われている。まず、装置定数を決定して二三の金属の内殻電子の結合エネルギーを求め、装置の読みとエネルギー値間の関係式をつくって測定試料の結合エネルギーを決定する方法により一般性のある値が精度よく得られることを明らかにした。

第4章では、次章以下の解析に必要な標準データなどについて述べている。すなわち、Fe-Cr合金表面に存在する可能性のある化合物の光電子スペクトルを測定し、Fe $2p_{3/2}$ およびCr $2p_{3/2}$ 電子のO 1s 電子に対する相対的X線イオン化断面積に対応する値を決定した。また、Fe $2p_{3/2}$ のピークを分解しFe²⁺とFe³⁺に分離定量する方法を提出している。

第5章では、薄い表面皮膜を持つ合金表面から放出される光電子を測定して、皮膜の厚さと組成、皮膜直下の合金組成を非破壊的に決定する方法が取扱われている。また、この方法を機械的に研摩したFe-Cr合金に適用して、皮膜および合金表面層における金属成分組成はともにバルク組成に等しいことなどを見出している。

第6章では、電気化学的に不働態化したFe-Cr合金について測定した結果を述べている。不働態化した合金表面の皮膜組成は合金組成に依存して変化するが、13at%を境としてそれより多くCrを含むものでは表面皮膜は主として水和オキシ水酸化クロムであるのに対し、それよりCrが少ないと水和酸化鉄が主となる。

第7章では、真空中加熱による表面皮膜、下地合金組成の変化を取扱っている。機械研摩面、不働態化表面いずれの場合も真空加熱により表面皮膜の厚さと組成、合金表面層の組成が変化することを明らかにし、この現象は水酸化物的化合物の分解、皮膜中のFeの還元、下地合金表面のCrの酸化によって説明できることを示した。また、合金中のFe $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ 電子の結合エネルギーはCr濃度の増加に伴って単調に増加することを見出している。このことを上述の不働態化合金表面での皮膜組成の急変と考え合せて、Fe-Cr合金のCr濃度13at%を境とする耐食性の急増は水和オキシ水酸化クロムを主とする表面皮膜に帰すべきであるとした。

第8章は結論である。

以上要するに、本論文はFe-Cr合金表面層および皮膜の定量的解析にXPSを応用する方法を確立し、合金の不働態化現象と高耐食性の解明に重要な情報を与えたものであって、金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。